

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 渡邊 賢太郎

本論文は、植物が営む光合成を適切にモデル化することにより、光を用いて水を還元し水素を発生させるシステムを構築する研究に関するものである。本論文は5章からなり、第1章では本論文における研究の背景が説明され、第2章では従来から知られている白金コロイドを触媒とする光水素発生系の構築について述べられている。その結果を受けて第3章では、新規白金()錯体の設計、合成とその触媒機能の評価、さらに第4章において、白金分子触媒と光誘起電子輸送系を連結した光水素発生系の構築が説明されている。第5章では、本論文の結果が総括され、本論文で構築した光水素発生系の光化学エネルギー変換システムとしての意義が述べられている。

緑色植物の光合成は、高効率な光化学エネルギー変換システムと見ることができ、すなわち、光エネルギーは植物の優れた分子システムによって電荷分離エネルギーに変換され、最終的に二酸化炭素がグルコースに還元的に変換されることによって化学エネルギーとして固定される。このようなシステムを人工的に構築しようとする研究は、一般に人工光合成とよばれ、現在も活発に研究が進められている。本論文に述べられている研究は、植物がもつ分子システムの本質を抽出して適切にモデル化することにより、光化学エネルギー変換システムとしての光水素発生系を構築することを目的とするものである。第1章では、自然界に見られる光合成を分子科学的な視点から概観したのち、光合成の人工的模倣に関するこれまでの研究が要約されている。特に、本論文では、様々な意味で用いられる人工光合成という言葉の明確に定義し、それを実現するための条件を明示したことは注目に値する。さらに、光水素発生系に関するこれまでの研究を紹介するとともに、人工光合成の観点からそれらの系の問題点を指摘している。本論文において反応場に用いたベシクルとは、両親媒性分子が水中で形成する小胞状の二分子膜である。ベシクルの疎水場に光感応性分子、ベシクル内外の水相に電子供与性物質と受容性物質を配置すると、光によって電子がベシクル内部から外部へ輸送されるシステムを構築することができる。本論文では、この光誘起電子輸送システムが人工光合成としての重要な条件を満たしており、目的とする光水素発生系を構築するために、このシステムを用いる必要性が明記されている。これらの点から、本研究は、着想に至る経緯や先行研究との違いが明確に位置づけられた研究であると評価された。

第2章では、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送システムの外側に、従来から水素発生反応の触媒機能をもつことが知られている白金コロイドを配置することにより、光水素発生系の構築を試みた結果が述べられている。検討の結果、ベシクルと白金コロイドが共存できる条件が極めて限られていることが判明したが、白金コロイドの種類や

調製法、緩衝液の種類や濃度、および電子供与体や受容体の濃度などの諸条件を検討することにより、目的とする光水素発生系の構築に成功した。この系は、可逆な酸化還元過程を行う電子供与体を用いた光水素発生系の最初の例であり、この点で意義のある成果である。しかし、電子伝達体から触媒を介して水素が発生する段階の効率は2.9%であり、決して高い値ではなかった。本論文ではこの成果に満足せず、大胆な発想の切り替えによって次章以降に述べる研究を展開しており、この点が高く評価された。

第3、4章では、白金コロイドにかわる水素発生触媒として、白金()錯体を用いた系に関する研究成果が述べられている。これは近年活発に研究されている分子触媒に注目して、それをこの系に取り入れたものであり、本論文提出者の情報収集能力と着眼点のよさを示すものである。まず、第3章では、先行研究を参考にして、水素発生触媒作用が期待される3種類の増感剤連結型白金錯体を設計し、その合成を達成した。さらに、犠牲試薬を用いた有機溶媒中の反応により、それらの触媒作用を確認した。単独で光水素発生触媒機能をもつ白金錯体の例は極めて限られており、これらの新規錯体を合成した意義は大きい。

次いで第4章では、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応システムを用いた、白金錯体を分子触媒とする光水素発生系の構築について議論されている。第3章で検討した増感剤連結型白金錯体はベシクル系では期待した結果が得られなかったが、その原因を解析することによって、増感剤と白金錯体を切り離すことを着想するに至った。ベシクル疎水場への溶解性を高めるための分子設計を施した新たな白金錯体を設計し、それを合成することにより、ついに目的とする光水素発生系の構築に成功した。電子伝達体から触媒を介して水素が発生する段階の効率は65%以上と飛躍的に増大し、触媒回転数も30と十分な値が得られた。このように、様々な問題点を一つ一つ解決することにより目的に到達した研究の過程と成果は、高く評価された。

第5章に総括されているように、本論文で新たに構築された光水素発生系は、光源として可視光を利用できないことを除けば、植物の光合成を忠実に模倣している点において、これまでの研究にはないユニークなものである。特に、可逆的に酸化還元反応を行う物質を電子供与体として用いていることから、この光水素発生系は、数少ない人工的な光化学エネルギー変換システムとよべるものであり、学術的のみならず、今後の応用的な展開が期待される点からも価値の高いものである。

なお、第2章の成果は学術論文として光化学の専門誌に投稿審査中であり、第3、4章の成果の一部を記載した論文は日本化学会速報誌に受理されて印刷中である。いずれも本論文提出者が筆頭著者になっており、本論文提出者が主体的に行った研究成果と認められる。

以上の理由により、本審査委員会は本論文を、博士(学術)の学位を授与するにふさわしいものと認定する。